

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

③ Int. Cl.<sup>2</sup>.C 01 B 31/00  
H 01 M 4/96

⑤ 日本分類

14 E 2  
57 E 211.1

⑨ 日本国特許庁

## 特 許 公 報

庁内整理番号 6646-41

⑩ 特許出願公告

昭50-11355

④ 公告 昭和50年(1975)4月30日

発明の数 2

(全 6 頁)

1

## ⑥ 緻密なグラフアイト構造物とその製法

⑪ 特 願 昭45-1931

⑫ 出 願 昭44(1969)12月29日

優先権主張 ⑬ 1969年1月8日 ⑭ アメリカ 5  
国 ⑮ 789780⑯ 発 明 者 ロジャー・カー・エマヌエル  
ンアメリカ合衆国カネチカット州グ  
ラストンベリー市ネイブツク・  
ロード294

同

ウォーレン・リー・ローマ

アメリカ合衆国カネチカット州イ  
ースト・ハートフォード・メイン・  
ストリート525⑰ 出 願 人 ユナイテッド・エアクラフト・  
コーポレーションアメリカ合衆国カネチカット州イ  
ースト・ハートフォード・メイン・  
ストリート400

⑱ 代 理 人 弁理士 安達世哉 外1名

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施する高密度グラフアイト  
構造物の製法を示すブロック図、第2図はグラフ  
アイト粉末の粒径分布範囲を示すグラフである。

## 発明の詳細な説明

本発明は緻密なグラフアイト構造物、およびこ  
の種構造物の製法に関する。とくに本発明は酸燃  
料電池に使用する複雑な形状の緻密なグラフアイト  
30 板の製造に関する。粉末冶金法および炭素またはグラフアイト粉末  
の多数の市販品種のいずれかを使用してよるグラ  
フアイト構造物を製造する方法は公知である。酸  
燃料電池には従来炭素またはグラフアイト物体が  
35 提案され利用されてきたが、概してそれは多孔質  
物体であつた。バインダーを使用して(または使

2

用せずに)炭素質材料の微粉末から炭素物体を得  
ることは公知である。酸電解質燃料電池に使用するグラフアイト構造  
物は、以前はグラフアイト半加工品から所望の形  
状に機械加工されていた。経験によれば、この方  
法は非常に高価につき、また機械加工要件から構  
造的形状が制限されることが示された。さらに、  
ガスや酸電解質を透過させない均質構造物を得る  
上で困難にそうぐうする。酸燃料電池では、グラフアイト構造物は電池の  
電極に近接した部位に燃料と酸化剤を収容するた  
めのガス室の一部を構成さす目的で使用されてき  
た。ガスの漏出は電池の効率を低下させる。この  
種の構造物が水素その他のガスを透過させないこ  
とを保証するには、1.8 g/cc以上の密度を有  
さねばならないことが知られている。これらの構  
造物は電極を支持し、ガス流を支配し、またしば  
しば単体電池の多数個における電気回路の一部を  
なすように使用される。熱管理は、これらの構造  
20 物から外部フィンまたは冷却材に熱を伝導させる  
ことによつて行なえる。酸電池の構成成分につい  
ては諸特性のユニークな結合が必要である。経済的で実用的な燃料電池装置の製造には、燃  
料電池の価格、性能、および寿命の点で類似した  
改良を生ずるよう公知の電池成分を改良するこ  
とが強調されてきた。従つて、競合の市場ですぐ  
れた製品を製造するには、改良された構造物と製  
作法とは不可欠の要件である。さらに、高強度、  
高伝導率、および高密度を特徴とするグラフアイト  
構造物は、多くの有効用途をもつはずである。本発明の目的は、緻密な伝導性グラフアイト構  
造物を提供し、またこの種構造物の製作法を提供  
することにある。本発明の別の目的は、酸燃料電池に使用する改  
良された構造的、熱的、電気的性質を有する高密  
度の均質グラフアイト物体を製造することにある。

本発明のさらに別の目的は、酸電解質燃料電池

(2)

特公 昭50-11355

3

の冷却材もしくは隔離板の製法である。本発明の別面は、複雑な形状の薄いグラファイト板を単一操作で製造できることである。

今般、上記のものやそれに関連した目的や利点が、ここに記載する方法を応用すれば容易に達成できることが判明した。本発明による高密度グラファイト構造物の製法は、まず樹脂バインダーを液体分散媒と混合し、グラファイト粉末をこの樹脂バインダーおよび分散媒と混合してスラリーを調製し、このスラリーを乾燥して分散媒を揮散させることによつて重量で5ないし25%の熱硬化性フェノール樹脂バインダーと75ないし95%の粒径調節したグラファイト粉末との混合物を調製し、この混合物の規定量を鋳型に配分し、鋳型と内容物を約93℃まで加熱しながら鋳型に7.03kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力をかけ、温度が約93℃の選定値に達した際に約210.9kg/cm<sup>2</sup>の全圧をかけ、鋳型と内容物を149-204℃の温度まで加熱し、全圧を保持しながら鋳型と内容物を冷却することからなる。市販の粉末でも改良された製品は得られるが、すぐれた特性をもつ構造物は、最大粒径が300ミクロン以上とならず、粒径分布が下記の第1表に指定する範囲に準じて選定されるように選定されたグラファイト粉末を使用し得られることが判明した。

本発明のその他の目的や利点は、その好ましい実施態様を述べた下記の説明や添付の図面から一挙

4

察層明らかになるであらう。

高密度の伝導性グラファイト構造物の製法を第1図に示す。本発明は粉末冶金法の応用を意図するものであり、改良されたグラファイト粒子分布を採用する新規な方法からなる。この方法により、本発明者等は、酸電解質燃料電池の支持構造物や冷却板として使用するに適したきわめて複雑な図型や径路において、すぐれた強度、密度、および伝導率をもつグラファイト構造物を製造できることを見出した。

本発明によれば、熱硬化性フェノール樹脂バインダーの均一な分散を保証するために、これが蒸発性の液体分散媒と混合される。とくに適した熱硬化性フェノール樹脂バインダーはモンサント、コンパニーから市販されているレジノックス・フェノリック(Resinox Phenolic) RS 7163であり、適した蒸発性液体分散媒はイソプロピルアルコールである。組成物の調製は、グラファイト粉末を樹脂バインダーおよび分散媒に混入してスラリーを混合し、混合物を乾燥して分散媒を揮散させることからなる。

好ましい組成範囲はグラファイト粉末約75ないし95(重量)%, 樹脂バインダー約5ないし25%にわたる。また、2.0g/ccという高密度のグラファイト構造物の製造には、第1表に示すような粒径分布が重要なことも判明した。

第 1 表

粒 径 分 布	粒子の重量分布		
	広義範囲%	推しよう範囲%	最適値%
80-160ミクロン	37-76	46-66	56
60-100ミクロン	20-74	35-60	47
50-80ミクロン	10-48	20-40	30
40-60ミクロン	3-23	8-18	13
微細-50ミクロン	1-12	3-12	7

(3)

特公 昭50-11355

5

第2図の斜線帯域は粒子の径、分布、および範囲についての選定基準である。表掲した粒子の重量分布百分率は、選定した粒径範囲についての累積重量%における差を表わす。例えばB点の重量%からA点のそれを減ずると74%で、これは60~100ミクロン範囲で起こる可能性ある最大の重量変動に相当する。20%という最小変動は、C点とD点間の重量%差である。60~100ミクロンについての好ましい範囲は、この帯の境界に沿った重量差、つまりD点からA点を減じた重量%35と、B点からC点を減じた重量%60とによつて決定される。最適分布は推しよる範囲の中間値である。所望の構造物を得るためには、粒径が300ミクロンを超えてはならず、また微細粒子が3ないし12(重量)%必要である。

上記第1表および第2図に示した粒度分布を逸脱した粒度分布を有するグラフアイトを使用すると、後述する参考例1および第2表のデータからも明らかなように密度が劣り、導電率および熱伝導率も劣る構造体を形成する。

スラリーを乾燥し分散媒を揮散させた後に粉末を篩にかけて凝集物を破壊できる。鋳型のキャビディムにグラフアイト-樹脂粉末組成物を充てんする前に、鋳型表面に離型剤を塗布し、プレスされた構造物の除去を容易にする。次いで鋳型に、所望の密度と所望の最終厚みを得るための粉末の規定量を充てんする。一様に緻密で、きずのない構造物を保証するには、鋳型の適切な充てんが重要である。

粉末組成物を鋳型に充てんした後、鋳型と内容物を約93℃まで加熱しながら鋳型プランジヤに7.03kg/cm<sup>2</sup>以下の軽圧を適用する。プレスへの充てんに先立つて鋳型と内容物を予熱することは本発明の方法の意図範囲に含まれる。93℃における名目保持時間は例えば約5分以内で十分である。93℃の温度は、樹脂の硬化が始まる前に許容される最高温度と思われる。低圧の適用は、鋳型と内容物からの揮発物の逃散を促進する。温度が約93℃に達したとき、約210.9kg/cm<sup>2</sup>の全圧を適用する。加熱を149~204℃まで続行したのち、全圧を保持しながら鋳型と内容物を冷却する。構造物を鋳型から除去したのち、残留応力を除去するためにこれを実用温度以上の約

6

163~204℃で約6時間後硬化させることができる。

以上は望ましい工程を例挙したものであるが、温度や圧力については、製品特性を犠牲にすることなく若干の変更が可能である。例えば、最初のプレス工程を数kg/cm<sup>2</sup>という低圧で行なつてもよく、その際この工程に付随する温度範囲は82ないし104℃にわたることができる。この方法の第2の工程は149ないし204℃の温度と176ないし246kg/cm<sup>2</sup>の全圧(ただし約211kg/cm<sup>2</sup>が望ましい)で実施できる。保持時間は加熱速度と構造物の厚みに依存し、他ならず全体を一樣に適切な温度に到達させるに十分なものでなければならない。

上述した如く本発明は低温低圧の前加熱前圧縮工程と、高温高圧の成形工程を含む。しかしして上記前加熱前圧縮工程の目的は、後の高温高圧成形工程中の鋳型内容物の流れ特性を良くするため、粘度小さく、塑性大の内容物を作ることにある。従つて次工程に必要な塑性を与えるためには最低82℃が必要であることが判つた。またこの工程で104℃を超えると樹脂の硬化が始まつてしまうのでこれを防ぐために104℃までにする必要がある。前圧縮工程で低圧を用いると鋳型およびその内容物から揮発性成分の逃散するのを容易にする。このため7.03kg/cm<sup>2</sup>を越えた圧力にすると揮発性成分を逃散させず、構造物内に保留されるようにしてしまうので上記圧力以下に保つべきである。また最後の成形工程で、176kg/cm<sup>2</sup>より低い圧力を用いると充分に緻密な構造物を形成せず、逆に246kg/cm<sup>2</sup>より大なる圧力を用いてもそれによつて得られる利点は何もない。この工程でフェノール樹脂バインダーの完全硬化が行なわれる。よつてこの硬化にあたり、149℃より低いと樹脂の硬化が充分に行なわれず、204℃より高い温度を用いてもそれによる利益はない。

本発明の利点を明示するために上述した方法で多数の構造物を製作し、標準法で製作した構造物と比較した。

#### 実施例 1

モンサント・コンパニーのレジノックス・フェノール樹脂バインダー(商標)RS1763とイソプロピルアルコール分散媒との混合物にグラフアイト粉末を混入することにより、グラフア

(4)

特公 昭50-11355

7

イト粉末80%と樹脂バインダー20%との構造物を製作した。グラフアイト粒子は第2図に示す分布に従つて選定した。このスラリーを乾燥して分散媒を揮散させ、複雑なグラフアイト構造物をプレスする鋳型に均一に充てんした。7.03

kg/cm<sup>2</sup>の圧を適用し、鋳型と内容物を約93℃まで加熱した。その後211kg/cm<sup>2</sup>の圧を適用し、温度を196℃に上昇させた。全圧を保持しながら鋳型と内容物を冷却した。この構造物を後硬化させると第2表の第1欄に示す特性をもつ板が得られた。

## 参考例 1

グラフアイト粉末80%とバインダー20%の混合物に上記と同じ方法を適用した。しかし粉末濃

8

度を第2図に示す基準に従つて選定しなかつた点を異にした。この混合物は、カーボランダム・コンパニーから供給されるMG-2(商標)と称する市販のグラフアイト粉末と専売バインダーとの混合物であつた。後硬化の後に、この板は第2表の第2欄に示す特性を有した。

## 参考例 2

グラフアイトとバインダーとの市販のMG-2(商標)混合物と在来のプレス法とによるグラフアイト構造物は、第2表の第3欄に掲げたような特性を示す。方法は、本質的に、数kg/cm<sup>2</sup>でのプレスと149℃への加熱の後に、約204℃の製造温度で約211kg/cm<sup>2</sup>でプレス操作を行なうことからなる。

第 2 表

	実施例1	参考例1	参考例2
密度 (g/cc)	2.0	1.85	1.89
圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1050-1200	1200	844
電気抵抗率 (ohm-cm)	$4.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	
熱伝導率 (kcal/hr/m <sup>2</sup> °C)			
圧縮に⊥方向	21.84	12.1	
圧縮に∥方向	11.42	6.05	

第2表は、上述した方法と本発明に開示した粉末選定法とによりすぐれたグラフアイト構造物が得られることを示している。さらに、この方法はそれ自体だけでも改良された構造物と改良された伝導率を生ずる。こうして、ガスや酸電解質を透過させない均質構造物を、きわめて複雑な形状をもつ薄い構造物へと単一操作で製造できる。さらに、この方法と粉末分布基準とを用いて製作した構造物は、この種の構造物から得られる諸特性のユニークな結合のために、酸燃料電池計画に格別の有用性を有する。

以上、本発明を望ましい実施態様に関連して図示し記述してきたが、それには、本発明の主旨や

範囲を逸脱することなく様式や細部に各様の変更や省略を行なえることが、当業者間に了解されなければならない。

## ④特許請求の範囲

1 5~25重量%の熱硬化性フェノール樹脂バインダーと75~95重量%のグラフアイト粉末よりなり、上記グラフアイト粉末の粒子の最高大きさは300μを超えず、かつ粒子の大きさの分布が粒子の37~76%が80~160μの範囲にあり、20~74%が60~100μの範囲にあり、10~48%が50~80μの範囲にあり、3~23%が40~60μの範囲にあり、1~12%が50μより小さいものとからなる緻密

(5)

特公 昭60-11355

9

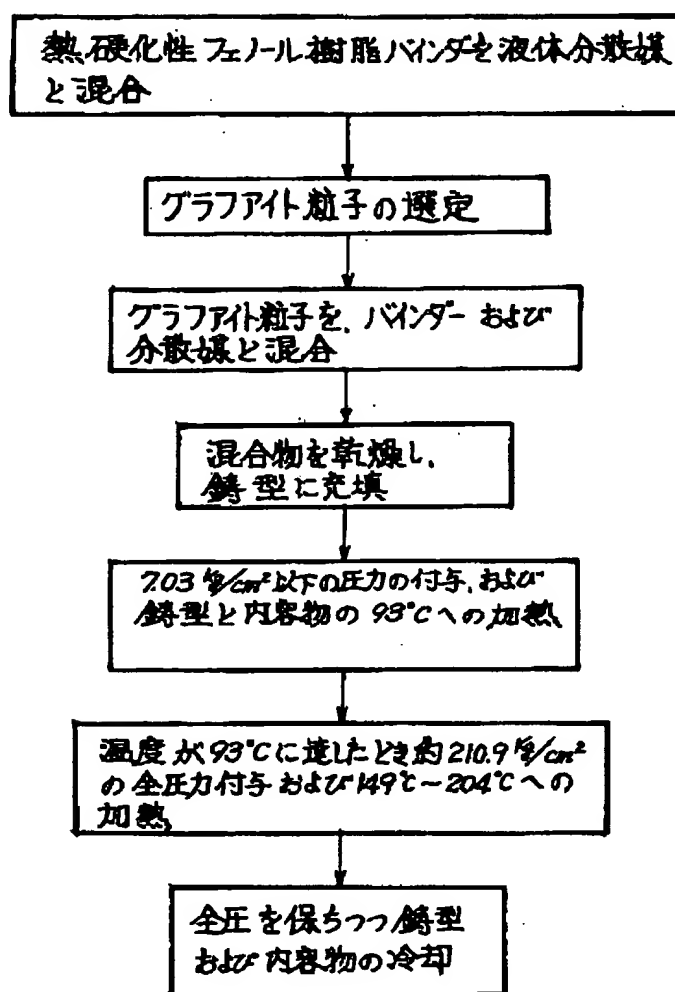
10

なグラフアイト構造物。

2 熱硬化性フェノール樹脂バインダーを蒸発性液体分散媒と混合し、これにグラフアイト75ないし95%、バインダー5ないし25%の重量比でグラフアイト粉末を混入してスラリーを調製し、5スラリーを乾燥して分散媒を揮散させ、このグラフアイト-バインダー混合物の規定量を鋳型に配分し、鋳型と内容物を82ないし104℃の温度

まで加熱しながら鋳型に7.03kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力をかけ、温度が82ないし104℃の適定値に達した際に176ないし246kg/cm<sup>2</sup>の全圧を適用して鋳型と内容物を149ないし204℃の温度に加熱し、全圧を保持しながら鋳型と内容物を冷却することを特徴とする、粉末冶金法による緻密なグラフアイト構造物の製法。

第1図



19/19

(6)

特公 昭50-11355

オニ図

